

Darstellung und Reaktionen von kationischen Chlorobis(phosphan)platin(II)-Komplexen¹⁾

Bernhard Olgemöller, Luitgard Olgemöller und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 6. Februar 1981

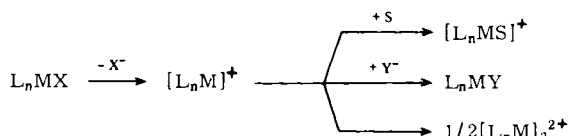
$[(R_3P)_2Pt(Cl)H_2O]^+ BF_4^-$ (**1**) und $(R_3P)_2Pt(Cl)OSO_2CF_3$ (**2**) ($R = Et, n-Bu, Ph; 2 PR_3 = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) werden durch Chlorid-Abstraktion aus *cis*-(R_3P)₂PtCl₂ mit Tetrafluoroborsäure bzw. Trifluormethansulfonsäure erhalten. Die Protonen des Aqua-Liganden von **1** bilden Wasserstoffbrücken zum BF_4^- -Anion aus. Die sauren Komplexe **1** und **2** lassen sich zur gezielten Synthese neuer Platin(II)-Komplexe nutzen. In heterogener Reaktion entsteht aus **2a** mit Glycinat der kationische Chelatkomplex $[(Et_3P)_2Pt(NH_2CH_2CO_2)]^+ SO_3CF_3^-$ (**6**). Hydrogencarbonat neutralisiert **1** unter Bildung des Carbonatokomplexes $(Et_3P)_2PtO_2CO$ (**5**). Das koordinierte H₂O in **1** läßt sich leicht durch andere Liganden, z. B. Phosphane, ersetzen. **1** und **2** bilden in Ethern die Chloro-verbrückten Dikationen $[(R_3P)_2PtCl_2Pt(PR_3)_2]^{2+}$.

Preparation and Reactions of Cationic Chlorobis(phosphane)platinum(II) Complexes¹⁾

$[(R_3P)_2Pt(Cl)H_2O]^+ BF_4^-$ (**1**) and $(R_3P)_2Pt(Cl)OSO_2CF_3$ (**2**) have been prepared by abstraction of chloride from *cis*-(R_3P)₂PtCl₂ using tetrafluoroboric acid or trifluoromethanesulfonic acid, respectively. The protons of the aqua ligand in **1** form hydrogen bridges to the BF_4^- anion. The acidic complexes **1** and **2** are useful starting materials for new platinum(II) complexes. HCO_3^- neutralizes **1** to form the carbonato complex $(Et_3P)_2PtO_2CO$ (**5**). The heterogenous reaction of **2a** with glycinate gives the cationic chelate complex $[(Et_3P)_2Pt(NH_2CH_2CO_2)]^+ SO_3CF_3^-$ (**6**). The coordinated water of **1** is easily substituted by other ligands, e. g. phosphanes. The chloro-bridged complexes $[(R_3P)_2PtCl_2Pt(PR_3)_2]^{2+}$ are formed by treatment of **1** or **2** with ethers.

Die Abstraktion von anionischen Liganden X^- aus Hydrido-, Alkyl-, Halogeno- oder Pseudohalogeno-Komplexen L_nM-X ($L =$ Ligand, $M =$ Metall, $X = H, Alkyl, Halogenid, Pseudohalogenid$) führt zu kationischen Komplexen $[L_nM]^+$. Solche elektronisch und koordinativ ungesättigten Verbindungen können sich stabilisieren

- durch Addition eines koordinierenden Solvensmoleküls S ,
- durch Addition eines Anions Y^- (wobei Y^- aus dem Abstraktionsmittel stammt),
- durch Dimerisierung, falls ein Ligand L noch über ein freies Elektronenpaar (Halogenid oder Pseudohalogenid) verfügt und damit zwei Metallatome verbrücken kann.



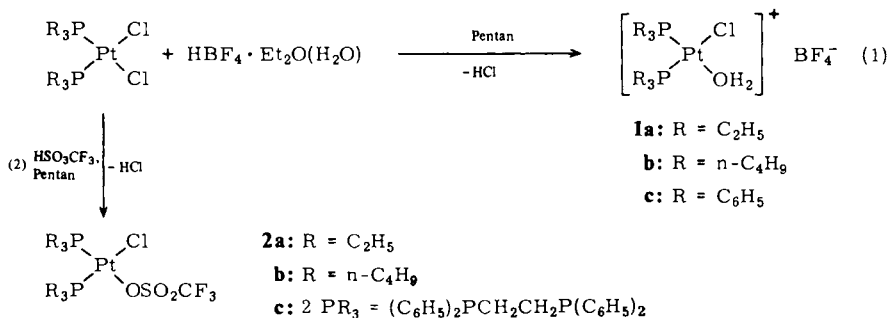
Die Abstraktion der Liganden X^- erfolgt durch starke Lewisäuren²⁾, wobei $AlCl_3$ ³⁾, Ag^+ ⁴⁾, H^+ (aus starken wasserfreien Säuren)⁵⁾, CPh_3^+ ⁶⁾, Trialkyloxoniumsalze^{5a,7)}, Methyl-fluorsulfonat^{7a,8)}, BF_3 ⁹⁾ oder das Nitrosyl-Kation^{5a,10)} eingesetzt wurden.

Sind die Lösungsmittel oder die Anionen sehr schwache Liganden, wie z. B. CH_2Cl_2 ^{7b)} und BF_4^- ¹¹⁾ oder AsF_6^- ¹²⁾, so erhält man bei der Abstraktion anionischer Liganden sehr reaktive Komplexe, die auch für katalytische Reaktionen von Interesse sind¹³⁾. So wurde kürzlich eine Reihe sehr aktiver Verbindungen $[(Diphosphan)Pd(Solvens)_2]^{2+}(X^-)_2$ beschrieben¹⁴⁾.

Bei den Reaktionen von Bis(phosphan)platin(II)-halogeniden und -pseudohalogeniden $(R_3P)_2PtX_2$ mit Alkylierungsmitteln^{5a,7)}, mit Borhalogeniden⁹⁾ sowie mit NO^+ -Salzen^{5a)} wurden die über X^- verbrückten Dikationen $[(R_3P)_2PtX_2Pt(PR_3)_2]^{2+}$ erhalten, die als Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen nützlich sind¹⁵⁾.

Darstellung

Im Anschluß an Untersuchungen über die oxidative Addition von Säuren mit schwach koordinierenden Anionen an Iridium(I)-Verbindungen¹⁶⁾ setzten wir auch isoelektronische Pt^{II} -Verbindungen ein. Die Protonen von Tetrafluoroborsäure wirken gegenüber *cis*- $(R_3P)_2PtCl_2$ als Halogenid-Abstraktionsmittel. Es entstehen die kationischen Aqua-Komplexe **1**, wobei das Wasser im wesentlichen aus dem handelsüblichen HBF_4 -Etherat stammt.

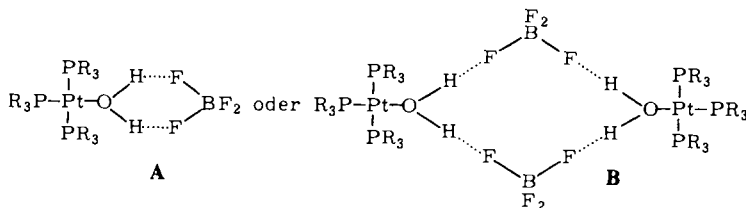


Vermutlich erfolgt die Bildung von **1** über die oxidative Addition von HBF_4 an $(R_3P)_2PtCl_2$ unter anschließender reduktiver Eliminierung von HCl. Hydridoplatin(IV)-Verbindungen sind bekannt¹⁷⁾. Bei Reaktionen von *trans*- $(Et_3P)_2Pt(Cl)H$ mit HCl wurde die intermediäre Bildung von $(Et_3P)_2PtCl_2H_2$ nachgewiesen¹⁸⁾.

Die Umsetzung der *cis*-Dichlorobis(phosphan)-Komplexe mit Trifluormethansulfonsäure liefert die wasserfreien Neutralkomplexe **2a** – **c**.

Struktur und Eigenschaften von **1** und **2**

In den farblosen Aqua-Komplexen **1** bleibt die *cis*-Anordnung der beiden Phosphanliganden erhalten, wie die große Intensität der $\delta(PC_3)$ -Bande bei 549 cm^{-1} im IR-Spektrum von **1c** zeigt. Bei *trans*-Bis(triphenylphosphan)-Verbindungen tritt diese Absorption nur sehr schwach auf¹⁹⁾. Im IR-Spektrum von **1a** – **c** werden vier $\nu(^{11}BF)$ -Banden gefunden, was das Vorliegen von Wasserstoffbrücken entsprechend **A** oder **B** beweist. Kationische Aqua-Komplexe dieses Typs mit doppelt gebundenem Tetrafluoroborat wurden bereits früher beschrieben^{9b,20)}.



Die zweizählige Koordination des BF_4^- -Ions erniedrigt dessen Symmetrie nach C_{2v} , so daß vier $\nu(\text{B}-\text{F})$ -Schwingungen IR-aktiv werden ($2A_1, B_1, B_2$). Die charakteristischen IR-Daten von **1a** – **c** sind zusammen mit entsprechenden Carbonylkomplexen in Tab. 1 aufgeführt. In den Platin-Komplexen **1** ist der H_2O -Ligand offensichtlich weit-aus am stärksten koordiniert, da hier die $\nu(\text{OH})$ -Bande sehr stark nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die Koordination an das kationische Komplexfragment $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}^+$ verleiht den Wasserprotonen stark sauren Charakter. Durch die Ausbildung von H-Brücken zum BF_4^- -Ion wird die OH-Bindung weiter geschwächt. Mit der bathochromen Verschiebung der $\nu(\text{OH})$ -Banden geht eine Verschiebung von drei

Tab. 1. $\nu(\text{OH})$ -, $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$ - und $\nu(^{11}\text{B}-\text{F})$ -Absorptionen der Verbindungen **1a** – **c**, H_2O , NaBF_4 sowie von Vergleichsverbindungen (cm^{-1} in Nujol)

Verbindung	$\nu(\text{OH})$	$\nu(^{11}\text{B}\text{F})$			$\rho_r(\text{H}_2\text{O})$	
H_2O ; NaBF_4	3440	1032 (F_2)			769 (A_1) ^{a)}	
		↓ ↓ ↓ ↓				
$[(\text{CH}_3)_3\text{P}](\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CCH}_3)(\text{H}_2\text{O})^+\text{BF}_4^-$ ^{c)}	3435	1108 (A_1)	1055 (B_1)	995 (B_2)	763 (A_1)	855 w
$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}\alpha(\text{H}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$ ^{d)}	3370	1129 (A_1)	1050 (B_1)	965 (B_2)	763 (A_1)	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})(\text{C})\text{H}\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$ ^{e)}	3405, 3340	1108 (A_1)	1052 (B_1)	971 (B_2)	^{b)}	891 m
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2\text{CIPt}(\text{H}_2\text{O})^+\text{BF}_4^-$ 1b	3050	1210 (A_1)	1142 (B_1)	1048 (B_2)	^{b)}	875 sh ^{b)} s
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CIPt}(\text{H}_2\text{O})^+\text{BF}_4^-$ 1a	3185	1219 (A_1)	1153 (B_1)	1048 (B_2)	757?	872 s
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CIPt}(\text{H}_2\text{O})^+\text{BF}_4^-$ 1c	3140	1220 (A_1)	1146 (B_1)	1052 (B_2)	^{b)}	871 s

a) Nur Raman-aktiv. – b) Von Phosphanbanden überlagert. – c) Lit. 9b). – d) Lit. 6b). – e) Lit. 16).

Tab. 2. $\nu(\text{SO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen **2a** – **c** (in Nujol)

Verbindung	Symmetrie	$\nu(\text{SO})$		
$\text{Na}[\text{O}_3\text{SCF}_3]$	C_{3v}	1280 (E)		1035 (A_1)
		↓ ↓ ↓ ↓		
2a	C_s	1312 (A'')	1226 (A')	^{a)}
2b	C_s	1302 (A'')	1222 (A')	1028 (A')
2c	C_s	1304 (A'')	1222 (A')	1018 (A')

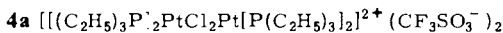
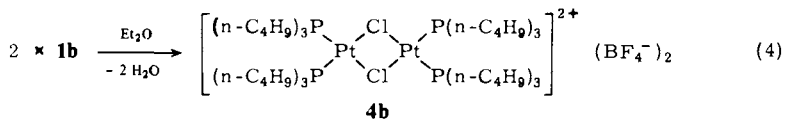
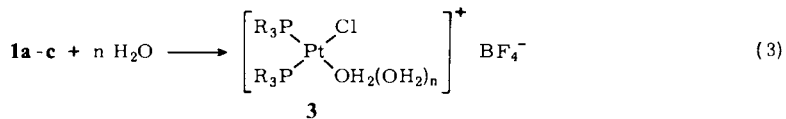
a) Von Phosphan-Banden überlagert.

$\nu(\text{B}-\text{F})$ -Absorptionen nach größeren Wellenzahlen einher. Die Ursache dürfte eine Verstärkung der $\text{B}-\text{F}$ -Bindungen der nicht koordinierenden F -Atome durch den starken Elektronenzug der sauren Protonen sein.

Anzahl und Lage der $\nu(\text{SO})$ -Banden von **2** beweisen die Koordination von Trifluormethansulfonat über ein O -Atom. Hierbei wird die C_{3v} -Symmetrie des freien Anions CF_3SO_3^- nach C_s erniedrigt; daher treten im IR-Spektrum von **2** drei $\nu(\text{SO})$ -Absorptionen auf (s. Tab. 2). Koordiniertes Trifluormethansulfonat wurde in verschiedenen Komplexen nachgewiesen^{5a,8)}.

Reaktionen von **1** und **2**

Die Komplexe **1** und **2** sind sehr reaktiv. **1a-c** bilden bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit kristallisierte Hydrate **3**. Bei der Anlagerung von Wasser werden die $\nu(\text{OH})$ -Banden nach größeren Wellenzahlen verschoben, wobei die Verschiebung mit zunehmender Wasseraufnahme größer wird. Die Freisetzung des tetraedrischen BF_4^- als Gegenion wird durch das Auftreten nur einer $\nu(^{11}\text{B}-\text{F})$ -Bande (F_2) bewiesen. Ein analoges Verhalten wurde auch bei dem Aqua-Komplex $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{OH}_2)]^+$ festgestellt^{20c)}.

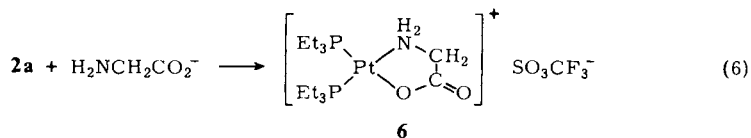
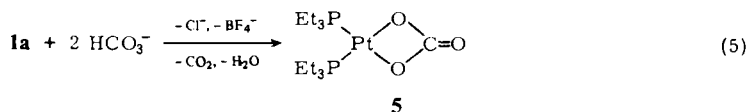


Bereits in Diethylether dimerisiert **1b** spontan unter Wasserabspaltung und Bildung des Chloro-verbrückten Dikations **4b**. **2a** setzt sich in Tetrahydrofuran zu dem analogen Komplex **4a** um, der im IR-Spektrum die $\nu(\text{SO})$ -Banden des freien Trifluormethansulfonat-Ions zeigt.

In Pentan und in Wasser sind die Komplexe schwerlöslich. Um die Dimerisierung zu unterdrücken, muß zur Durchführung gezielter Synthesen in diesen Lösungsmitteln gearbeitet werden.

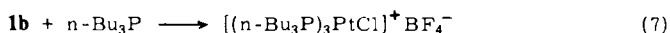
Läßt man auf **1a** eine wäßrige Hydrogencarbonatlösung einwirken, so entsteht der Carbonato-Komplex **5**, der anhand seines IR-Spektrums ($\nu(\text{CO})$ 1660, 1635, 1611 cm^{-1}) und seines ^{31}P -NMR-Spektrums (3.1 ppm (s) mit ^{195}Pt -Satelliten $J_{^{195}\text{Pt-P}} = 3470$ Hz in CDCl_3 , Standard H_3PO_4) identifiziert wurde. Carbonatobis(phosphan)-platin(II)-Komplexe wurden auf anderem Wege schon früher erhalten²¹⁾.

1c bildet mit Hydrogencarbonat den entsprechenden Carbonato-Komplex im Gemisch mit dem bekannten OH-verbrückten Dikation $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^{2+} \cdot (\text{BF}_4^-)_2$ ²²⁾.



2a liefert mit einer wäßrigen Lösung von Kalium-glycinat den kationischen Glycinatobis(phosphan)-Komplex **6**. Dieser zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum für die beiden nichtäquivalenten P-Atome zwei ^{31}P -Signale bei 6.75 (d) und 12.60 (d) ppm (in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, Standard H_3PO_4) mit $J_{\text{P},^{195}\text{P}_{\text{t},\text{P}}} = 23.8$ Hz, $J_{^{195}\text{P}_{\text{t},\text{P}}(\text{N},\text{trans})} = 3176$ Hz und $J_{^{195}\text{P}_{\text{t},\text{P}}(\text{O},\text{trans})} = 3440$ Hz. Das Signal des zur Aminogruppe *trans*-ständigen P-Atoms weist aufgrund einer endlichen P- ^{14}N -Kopplung eine Linienverbreiterung auf. Das Kation in **6** ist für unsere Untersuchungen zu Reaktionen der CH_2 -Gruppe von koordiniertem Glycinat²³) von Interesse.

Der Aqua-Ligand in **1** läßt sich leicht durch stärkere Liganden substituieren. Tributylphosphan bildet mit **1b** in Pentan den Tris(phosphan)-Komplex **7**. Komplexe dieses Typs sind mit anderen Phosphanen bekannt²⁴).



7

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzatmosphäre durchgeführt. Die organischen Lösungsmittel wurden getrocknet. – IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325. – ^{31}P -NMR-Spektren: Varian FT 80 und Bruker WP 200 NMR-Spektrometer.

cis-Pt(PPh_3) $_2\text{Cl}_2$ ²⁵) und Pt(diphos) Cl_2 ²⁶) (diphos = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) wurden nach Literaturvorschrift hergestellt, die Darstellung von *cis*-Pt(PEt_3) $_2\text{Cl}_2$ und *cis*-Pt(PBu_3) $_2\text{Cl}_2$ ²⁷) wurde wie folgt modifiziert:

cis-Pt(PEt_3) $_2\text{Cl}_2$: 5.0 mmol $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ werden unter Stickstoffatmosphäre in 25 ml Benzol mit 10 mmol PEt_3 (in 67proz. Isopropylalkohollösung) versetzt. Nach 2 h Rühren wird die Lösung auf 10 ml eingengt und der Niederschlag abgefrittet. Nach Waschen mit Pentan wird aus 95proz. Ethanol umkristallisiert. Ausb. ca. 60%.

cis-Pt(PBu_3) $_2\text{Cl}_2$: 5.0 mmol $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ werden 30 min mit 10 mmol PBu_3 in 25 ml Benzol gerührt. Das Benzol wird abgezogen und der Rückstand mit Pentan gewaschen, wobei das *trans*-Isomere sowie wenig *cis*-Isomeres in Lösung gehen. Umkristallisiert wird aus Ethanol. Durch schockartiges Abkühlen einer Lösung des *trans*-Isomeren in Ethanol läßt sich weiteres *cis*-Pt(PBu_3) $_2\text{Cl}_2$ gewinnen.

cis-Aquachlorobis(triethylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (1a): Zu einer Suspension von 220 mg (0.44 mmol) *cis*-(PEt₃)₂PtCl₂ in 5 ml *n*-Pentan werden 71 mg (0.061 ml; 0.44 mmol) HBF₄ · Et₂O gegeben, und 1 h wird unter HCl-Entwicklung gerührt. Man zentrifugiert und dekantiert. Das entstandene feinkristalline, farblose Pulver wird zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet, Ausb. quantitativ.

cis-Aquachlorobis(tributylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (1b): Analog zur Vorschrift für **1a** werden 1.13 g (1.68 mmol) *cis*-(PBu₃)₂PtCl₂ mit 274 mg (0.236 ml; 1.68 mmol) HBF₄ · Et₂O in 10 ml *n*-Pentan umgesetzt. Ausb. quantitativ.

C₂₄H₅₆BClF₄OP₂Pt (740.1) Ber. C 38.95 H 7.64 Gef. C 38.78 H 7.64

cis-Aquachlorobis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (1c): Analog zur Vorschrift für **1a** werden 650 mg (0.82 mmol) *cis*-(PPh₃)₂PtCl₂ mit 134 mg (0.115 ml; 0.82 mmol) HBF₄ · Et₂O in 5 ml Pentan umgesetzt. Ausb. quantitativ.

C₃₆H₃₂BClF₄OP₂Pt (860.0) Ber. C 50.28 H 3.76 Gef. C 51.20 H 3.94

cis-Chlorobis(triethylphosphan)(trifluormethansulfonato)platin(II) (2a): Zu einer Suspension von 400 mg (0.80 mmol) *cis*-(PEt₃)₂PtCl₂ in 20 ml *n*-Pentan werden bei -78°C 120 mg (0.070 ml, 0.80 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben. Das Gemisch wird bei -20°C 6 h gerührt. Der Niederschlag wird mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. **2a** ist farblos und hygroskopisch. Ausb. quantitativ.

C₁₃H₃₀ClF₃O₃P₂PtS (615.9) Ber. C 25.35 H 4.91 Gef. C 24.51 H 5.10

Chlorobis(tributylphosphan)(trifluormethansulfonato)platin(II) (2b): 280 mg (0.42 mmol) *cis*-(PBu₃)₂PtCl₂ werden in Pentan suspendiert und bei -78°C mit 0.037 ml (0.42 mmol, 63.0 mg) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Man rührt 6 h bei -20°C, zentrifugiert und wäscht den Niederschlag mehrmals mit Pentan von -20°C. Ausb. quantitativ.

C₂₅H₅₄ClF₃O₃P₂PtS (784.2) Ber. C 38.29 H 6.94 Gef. C 38.25 H 6.77

Chloro[1,2-ethandiylibis(diphenylphosphan)(trifluormethansulfonato)platin(II) (2c): Zu einer Suspension von 285 mg (0.43 mmol) (diphos)PtCl₂ in 10 ml Pentan werden bei -78°C 0.038 ml (0.043 mmol, 64.5 mg) Trifluormethansulfonsäure getropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **2a**. Ausb. quantitativ.

C₂₇H₂₄ClF₃O₃P₂PtS (778.0) Ber. C 41.68 H 3.11 Gef. C 41.32 H 3.42

Di-μ-chloro-tetrakis(tributylphosphan)diplatin(II)-bis(tetrafluoroborat) (4b): Die Suspension von 200 mg (0.27 mmol) **1b** in 5 ml Diethylether wird 10 min gerührt. Man zentrifugiert, dekantiert das Lösungsmittel und wäscht den farblosen, feinkristallinen Rückstand mit 10 ml *n*-Pentan. Ausb. quantitativ.

C₄₈H₁₀₈B₂Cl₂F₈P₄Pt₂ (1444.1) Ber. C 39.91 H 7.55 Gef. C 39.74 H 7.51

Di-μ-chloro-tetrakis(triethylphosphan)diplatin(II)-bis(trifluormethansulfonat) (4a): 200 mg (0.26 mmol) **2a** werden in 2 ml Tetrahydrofuran 2 Tage gerührt. Das anfallende weiße Pulver wird im Hochvak. getrocknet. Ausb. quantitativ.

C₂₆H₆₀Cl₂F₆O₆P₄Pt₂S₂ (1231.8) Ber. C 25.35 H 4.91 Gef. C 25.34 H 5.10

Carbonatobis(triethylphosphan)platin(II) (5): Zu 230 mg **1a** (0.40 mmol) wird eine wäßrige KHCO₃-Lösung im Überschuß gegeben. Unter CO₂-Entwicklung bildet sich eine klare Lösung. Man zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand 3mal mit 10 ml Aceton. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt. Bei langsamer Zugabe von 20 ml *n*-Pentan fallen schuppenartige, farblose Kristalle an. Ausb. 140 mg (70%).

C₁₃H₃₀O₃P₂Pt (491.5) Ber. C 31.77 H 6.17 Gef. C 31.79 H 6.39

(Glycinato-*N,O*)bis(triethylphosphan)platin(II)-trifluormethansulfonat (6): 520 mg (0.85 mmol) **2a** werden in 4 ml Wasser suspendiert und mit 230 mg (2.0 mmol) Kaliumglycinat versetzt. Man rührt mehrere Stunden, zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand 3mal mit 10 ml Aceton. Nach Eindampfen des Acetons erhält man ein feinkristallines Pulver. Ausb. 330 mg (60%). – IR: $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ 3240 s; $\nu_s(\text{NH}_2)$ 3155 s; $\nu_{as}(\text{CO})$ 1662 ss; $\delta(\text{NH}_2)$ 1602 m; $\nu_s(\text{CO})$ 1344 cm^{-1} s.

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{F}_3\text{NO}_5\text{P}_2\text{PtS}$ (654.5) Ber. C 27.53 H 5.24 N 2.14 Gef. C 27.17 H 5.52 N 2.28

Chlorotris(tributylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (7): Zu einer Suspension von 340 mg (0.46 mmol) **1b** in 10 ml *n*-Pentan werden 93 mg Bu_3P gegeben, und 10 min wird gerührt. Man zentrifugiert, dekantiert und wäscht das entstandene **7** 3mal mit 10 ml Pentan. Ausb. quantitativ.

$\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{BClF}_4\text{P}_3\text{Pt}$ Ber. C 46.77 H 8.85 Gef. C 47.36 H 9.04

- 1) VI. Mitteil. über Lewis-saure Metallkomplexe; V. Mitteil.: *K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck*, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 474 (1981).
- 2) Vgl. z. B. ^{2a)} *E. W. Abel und S. P. Tyfield*, Adv. Organomet. Chem. **8**, 117 (1970). – ^{2b)} *M. A. Haas*, Organomet. Chem. Rev., Sect. A **4**, 307 (1967).
- 3) ^{3a)} *E. O. Fischer und K. Fichtel*, Chem. Ber. **94**, 1200 (1961). – ^{3b)} *Th. Kruck und M. Höfler*, Chem. Ber. **96**, 3035 (1963).
- 4) Vgl. z. B. *D. L. Reger, C. J. Coleman und P. J. McElligott*, J. Organomet. Chem. **171**, 73 (1979).
- 5) Vgl. z. B. ^{5a)} *W. Beck, P. Kreutzer und K. v. Werner*, Chem. Ber. **104**, 530 (1971). – ^{5b)} *W. C. Trogler*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6459 (1979).
- 6) *M. L. H. Green und P. L. I. Nagy*, J. Organomet. Chem. **1**, 58 (1963). – ^{6b)} Vgl. z. B. *W. Beck und K. Schlöter*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1214 (1978).
- 7) ^{7a)} *C. Eaborn, N. Farrell, J. L. Murphy und A. Pidcock*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 58. – ^{7b)} *K. v. Werner und W. Beck*, Chem. Ber. **105**, 3209 (1972); **104**, 2901 (1971).
- 8) *D. Strobe und D. F. Shriver*, Inorg. Chem. **13**, 2652 (1974).
- 9) ^{9a)} *P. M. Druce, M. F. Lappert und P. N. K. Riley*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 438. – ^{9b)} *K. Richter, E. O. Fischer und C. G. Kreiter*, J. Organomet. Chem. **122**, 187 (1976). – ^{9c)} *E. O. Fischer und K. Ulm*, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 757 (1961). – ^{9d)} *H. C. Clark, K. R. Dixon und W. J. Jacobs*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 596 (1969). – ^{9e)} *W. P. Fehlhammer, W. Beck und P. Pöllmann*, Chem. Ber. **102**, 3903 (1969).
- 10) ^{10a)} *R. H. Reimann und E. Singleton*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2658. – ^{10b)} *G. Connelly und L. F. Dahl*, Chem. Commun. **1970**, 880.
- 11) *E. O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F. R. Kneißl*, Chem. Ber. **111**, 2765 (1978).
- 12) *M. Oltmanns und R. Mews*, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1324 (1980).
- 13) *C. Eaborn, N. Farrell und A. Pidcock*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 766.
- 14) *J. A. Davies, F. R. Hartley und S. G. Murray*, Inorg. Chem. **19**, 2299 (1980); J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 2246.
- 15) *W. P. Fehlhammer, A. Mayr und A. Stolzenberg*, Angew. Chem. **91**, 661 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 626 (1979).
- 16) *B. Olgemöller und W. Beck*, Angew. Chem. **92**, 863 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 834 (1980); *B. Olgemöller, H. Bauer und W. Beck*, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 17) *D. W. W. Anderson, E. A. V. Ebsworth und D. W. H. Rankin*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 854.
- 18) *C. D. Falk und J. Halpern*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3523 (1965).
- 19) *S. H. Mastin*, Inorg. Chem. **13**, 1003 (1974).
- 20) ^{20a)} *M. Green, H. P. Kirsch, F. G. A. Stone und A. J. Welch*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1755. – ^{20b)} *H. D. Ittel und J. A. Ibers*, Inorg. Chem. **14**, 636 (1975). – ^{20c)} *K. Schlöter, U. Nagel und W. Beck*, Chem. Ber. **113**, 3775 (1980).
- 21) ^{21a)} *C. Eaborn, A. Pidcock und B. R. Steele*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 809. – ^{21b)} *C. J. Nyman, C. E. Wymore und G. Wilkinson*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1967**,

407. – ^{21c)} F. Cariati, R. Mason, G. B. Robertson und R. Ugo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1967**, 408.
- 22) ^{22a)} G. W. Bushnell, K. R. Dixon, R. G. Hunter und J. J. McFarland, Can. J. Chem. **50**, 3694 (1972). – ^{22b)} A. A. Cairns, K. R. Dixon und J. J. McFarland, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1159. – ^{22c)} D. A. Phillips, M. Kubota und J. Thomas, Inorg. Chem. **15**, 118 (1976).
- ²³⁾ W. Beck und M. Girnth, Chem. Ber. **109**, 965 (1976).
- ²⁴⁾ D. A. Duddell, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton und J. G. Smith, J. Chem. Soc. A **1970**, 545.
- ²⁵⁾ L. Malatesta und C. Cariello, J. Chem. Soc. **1958**, 2323.
- ²⁶⁾ A. D. Westlanf, J. Chem. Soc. **1965**, 3060.
- ²⁷⁾ K. A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 225 (1936).

[40/81]